




## Hochquellbare Absorptionsmittel mit einer verminderten Tendenz zum Verbacken

**Patent number:** DE10052966  
**Publication date:** 2002-05-02  
**Inventor:** JONAS GERD (DE); MERTENS RICHARD (DE);  
FRANK MARKUS (DE)  
**Applicant:** STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH (DE)  
**Classification:**  
- **International:** B01J20/22; B01J20/30  
- **European:** A61L15/42; A61L15/60; B01J20/26; C08F8/30  
**Application number:** DE20001052966 20001025  
**Priority number(s):** DE20001052966 20001025

**Also published as:**

 WO0234384 (A3)  
 WO0234384 (A2)  
 CA2426802 (A1)

**Report a data error here**

**Abstract of DE10052966**

The invention relates to absorption agents with a high swelling capacity which have a reduced tendency to cake in the presence of high air humidity and/or high temperatures. The invention is characterised in that a swellable polymer is coated with a non-ionic, nitrogen-containing tenside and optionally, a Lewis acid, and caused to react by heating.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①⑨ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 52 966 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**B 01 J 20/22**  
B 01 J 20/30

②① Aktenzeichen: 100 52 966.6  
②② Anmeldetag: 25. 10. 2000  
②③ Offenlegungstag: 2. 5. 2002

**DE 100 52 966 A 1**

⑦① Anmelder:  
Stockhausen GmbH & Co. KG, 47805 Krefeld, DE  
  
⑦④ Vertreter:  
Kahlhöfer-Neumann-Heilein, Patentanwälte, 40210  
Düsseldorf

⑦② Erfinder:  
Jonas, Gerd, Dr., 47807 Krefeld, DE; Mertens,  
Richard, Dr., 47803 Krefeld, DE; Frank, Markus, Dr.,  
47918 Tönisvorst, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
zu ziehende Druckschriften:

DE	40 20 780 C1
DE	196 01 763 A1
US	59 94 440
US	57 28 742
EP	05 09 708 A1

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤④ Hochquellbare Absorptionsmittel mit einer verminderten Tendenz zum Verbacken  
⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft hochquellbare Absorptionsmittel mit vermindelter Tendenz zum Verbacken bei hoher Luftfeuchtigkeit und/oder hohen Temperaturen, dadurch gekennzeichnet, daß ein quellbares Polymerisat mit einem nichtionischen stickstoffhaltigen Tensid und ggf. einer Lewissäure beschichtet und unter Erhitzen zur Reaktion gebracht worden ist.

**DE 100 52 966 A 1**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft hochquellbare Absorptionsmittel mit verminderter Tendenz zum Verbacken an feuchter Umgebung und/oder hoher Temperaturen. Die vorliegende Erfindung betrifft desweiteren die Herstellung und Verwendung dieser Absorptionsmittel in Hygieneartikeln und in technischen Bereichen.

[0002] Wässrige Flüssigkeiten absorbierende Polymerisate, sogenannte Superabsorber sind durch zahlreiche Veröffentlichungen bekannt. Es kommen modifizierte natürliche Polymere und teilweise oder vollständig synthetische Polymere zum Einsatz. Die vollsynthetischen Polymeren werden in der Regel durch radikalische Polymerisation verschiedener hydrophiler Monomere in wässriger Lösung nach unterschiedlichen Methoden hergestellt. Im allgemeinen werden dabei Vernetzer mit einpolymerisiert, wodurch die Polymerisate nicht mehr wasserlöslich, sondern nur noch wasserquellbar sind. Als Superabsorber können z. B. Polymerisate auf Basis von (Meth-)Acrylsäure verwendet werden, die in teilweise neutralisierter Form als Alkalisalz vorliegen.

[0003] Superabsorbierende Polymerisate werden meist in Form von Granulaten als absorbierende Komponente in vielen sanitären Artikeln wie Windeln, Damenbinden oder medizinischen Saugelagen verwendet. Für die Herstellung dieser Artikel ist eine genaue Dosierung erforderlich, die nur durch eine konstante Förderung in den Produktionsanlagen gewährleistet werden kann. Problematisch für eine solche konstante Förderung wirkt sich die hohe Hygroskopizität der superabsorbierenden Polymeren aus. Diese Hygroskopizität führt zu einem Verbacken der Polymerpartikel, insbesondere bei hoher relativer Luftfeuchtigkeit und/oder bei hohen Temperaturen. Agglomerierte Superabsorber lassen sich nur ungenau dosieren und setzen sich an den Wänden der Produktionsanlagen ab, wodurch ein erhöhter Reinigungsaufwand resultiert. Daher hat es in der Vergangenheit nicht an Versuchen gefehlt, superabsorbierende Polymere mit geringerer Tendenz zum Verbacken zu entwickeln.

[0004] In einer Reihe von bekannten Verfahren wird eine Reduzierung der Hygroskopizität durch Aufbringen sehr feinteiliger anorganischer Pulver auf die Oberfläche der Polymerpartikel erreicht. So wird in der EP 0 388 120 A die Oberflächenbehandlung von Polymeren mit Siliciumdioxidpulver mit einer mittleren Teilchengröße von 0,1 bis 30 µm beschrieben.

[0005] In der US 4,734,478 werden Polymere offenbart, die nach der Polymerisation zunächst mit einer Mischung aus einem Polyalkohol und einem hydrophilen organischen Lösungsmittels versetzt und bei Temperaturen von > 90°C wärmebehandelt werden. Anschließend werden die nachvernetzten Polymeren mit 0.01 bis 10 Gew.-% Silikastaub mit einem Partikeldurchmesser von weniger als 10 µm behandelt. Diese Polymere sollen außer einer geringeren Tendenz zum Verbacken auch eine hohe Wasseraufnahmekapazität aufweisen.

[0006] In der US 4,286,082 werden Verfahren zur Herstellung von wasserabsorbierenden Harzen offenbart, bei denen der Monomerenlösung wenigstens ein wasserlösliches, oberflächenaktives Reagenz zugesetzt wird und das erhaltene Polymere bei Temperaturen von 100 bis 230°C wärmebehandelt wird. Die oberflächenaktiven Reagenzien sind vorzugsweise nichtionische Tenside, die einen HLB-Wert von 7 bis 20 aufweisen. Um die Verbackungstendenz dieser Polymere zu verringern, werden die Polymere mit ultramikroskopischen Silika vermischt.

[0007] Da durch die Behandlung der Polymere mit anorganischem Pulver deren Staubanteil erhöht wird, treten insbesondere bei mechanischer Belastung, wie im Rahmen einer pneumatischen Förderung, und dem daraus resultierenden Abrieb Staubprobleme auf. Diese Staubbefreiung möchte man wegen deren Gesundheitsschädlichkeit vermeiden, so daß diese Polymere bei ihrer Herstellung und Verwendung schlechter handhabbar sind.

[0008] Versuche, Polymere mit geringen Staubanteile zur Verfügung zu stellen, sind in der US 5,994,440 beschrieben. Solche Polymere sollen durch Oberflächenbeschichtung von wasserabsorbierenden, vernetzten Polymerisaten mit hydrophilen, organischen Verbindungen, die nicht in die innere Struktur der Polymere eindringen, erhältlich sein. Geeignete organische Verbindungen sind aliphatische Polyole mit einem Molekulargewicht von mehr als 200 g/mol. Durch die Oberflächenbeschichtung soll erreicht werden, daß der Polymerstaub an den Polymerpartikeln bzw. an den Wänden der Aufbewahrungsbehälter anhaftet, so daß ein Stauben vermieden werden kann. Der lose Staubanteil dieser Polymere soll bei  $\leq 2,5$  ppm liegen, wobei hierzu Staubpartikel mit einem Durchmesser von  $\leq 10$  µm gezählt werden.

[0009] In einer Reihe anderer bekannter Verfahren wird die Oberfläche der absorbierenden Polymeren mit hydrophoben Agentien behandelt, um eine Reduzierung der Hygroskopizität zu erreichen. So werden in der EP 0 755 964 A2 hochquellfähige Hydrogele beschrieben, deren Oberfläche mit Wachsen beschichtet wurde. Hierzu können alle Wachse verwendet werden, die keine reaktiven Gruppen aufweisen, die mit den Carboxylgruppen der Polymeroberflächen reagieren können. Vorzugsweise werden Wachse mit einem Schmelzbereich von 30 und 180°C eingesetzt.

[0010] Die EP 0 509 708 A1 offenbart Polymere, die durch Oberflächenvernetzung mit Polyhydroxyverbindungen und durch Oberflächenbeschichtung mit einen HLB Wert zwischen 3 und 10 aufweisenden Tensiden erhältlich sind. Als Polyhydroxyverbindungen können alle Verbindungen eingesetzt werden, die wenigstens zwei Hydroxylgruppen aufweisen und die mit den Carboxylgruppen der Polymerpartikel reagieren können. Bevorzugte Polyhydroxyverbindungen sind u. a. Polyglykole oder niedere Glykolderivate. Als Tenside können insbesondere Sorbitanfettsäureester, ethoxylierte Sorbitanfettsäureester, Glycerin- oder Polyglycerinfettsäureester oder modifizierte, oberflächenaktive Polyester eingesetzt werden.

[0011] Nachteilig wirkt sich bei diesen Verfahren der Oberflächenbeschichtung von Polymeren mit hydrophoben Substanzen aus, daß sich die Hydrophilie der Polymeroberflächen verringert, wodurch zumindest erniedrigte Flüssigkeits-Aufnahmegeschwindigkeiten resultieren.

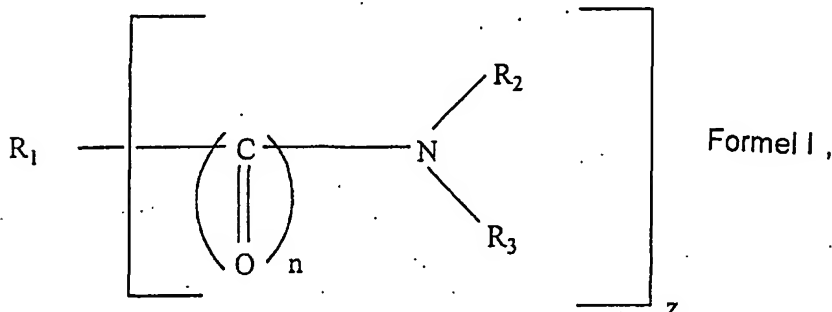
[0012] In der US 5,728,742 wird eine nicht agglomerierende, nicht staubende Zusammensetzung offenbart, die durch Nachbehandlung wasserabsorbierender, geringfügig vernetzter Polymere mit einem Anti-Agglomerationsmittel und einem hydrophilen Anti-Staub-Mittel erhalten werden. Diese Anti-Staub-Mittel sind entweder Polyole mit einem Molekulargewicht von größer 200 g/mol oder Polyalkylenglykole mit einem Molekulargewicht von 400 bis 6.000 g/mol. Als Anti-Agglomerationsmittel werden kationische Tenside, beispielsweise quaternäre Ammonium- oder Phosphonium-Salze eingesetzt.

[0013] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, superabsorbierende Polymerisate zur Verfügung zu stellen,

die gegenüber den nach dem Stand der Technik bekannten Absorptionsmitteln eine verminderte Tendenz zur Verbackung, insbesondere bei feuchter Umgebung, wie hoher Luftfeuchtigkeit und/oder hohen Temperaturen, bei im übrigen zumindest gleichwertigen Produkteigenschaften, insbesondere wenigstens unveränderter Wasseraufnahmekapazität, Retention und Aufnahmegeschwindigkeit von Wasser oder wäßrigen Flüssigkeiten, insbesondere Körperflüssigkeiten, aufweisen.

[0014] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch das zur Verfügung stellen eines hochquellfähigen Absorptionsmittels mit einer verminderten Tendenz zum Verbacken an feuchter Umgebung und/oder bei hohen Temperaturen basierend auf

- I) einem modifizierten, Säuregruppen, vorzugsweise carboxylgruppenaufweisenden, Wasser oder wäßrige Flüssigkeiten absorbierenden, natürlichen Polymeren oder einem wasserunlöslichen, ggf. an der Oberfläche nachvernetzten, Wasser oder wäßrige Flüssigkeiten absorbierenden, vernetzten Polymerisat basierend auf polymerisierten, mindestens teilneutralisierten Säuregruppen, vorzugsweise Carboxylgruppen, aufweisenden Monomeren, das mit II) wenigstens einem Beschichtungsmittel aus der Gruppe stickstoffhaltiger, nicht ionischer Tenside, vorzugsweise wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel I



in der

R<sub>1</sub> einen z-fach substituierten, aliphatischen Rest, vorzugsweise einen z-fach substituierten, gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit C<sub>1</sub> bis C<sub>30</sub>, vorzugsweise C<sub>8</sub> bis C<sub>22</sub>, der ggf. Arylreste, vorzugsweise einen Phenylrest, aufweisen kann, einen z-fach substituierten Benzolrest, der ggf. mit fünf- oder sechsgliedrigen, ggf. Heteroatome wie Sauerstoff, Phosphor oder Stickstoff, enthaltenden Ring kondensiert sein kann,

bedeutet;

R<sub>2</sub> Wasserstoff oder einen aliphatischen Rest, vorzugsweise einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Kohlenwasserstoffrest mit C<sub>2</sub> bis C<sub>24</sub>, vorzugsweise C<sub>8</sub> bis C<sub>22</sub>, einen Hydroxyalkylenrest, dessen Hydroxylgruppe vorzugsweise endständig ist und/oder ggf. mit 1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 20, besonders bevorzugt 1 bis 10 Alkylenoxid-Einheiten, vorzugsweise Ethylen- und/oder Propylenoxid-Einheiten, alkoxyliert und/oder ggf. mit einer Carbonsäure, vorzugsweise mit C<sub>1</sub> bis C<sub>8</sub>, verestert ist und der C<sub>1</sub> bis C<sub>8</sub>, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, im Alkylenrest aufweist, oder einen N,N Dihydroxyalkylen-amino-alkylen-Rest mit jeweils C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> im Alkylenrest bedeutet;

R<sub>3</sub>, gleich oder verschieden von R<sub>2</sub>, die Bedeutung von R<sub>2</sub> hat, mit der Bedingung bei Amidverbindungen, daß wenigstens einer der Reste R<sub>2</sub> oder R<sub>3</sub> für einen Hydroxyalkylen-Rest oder einen alkoxylierten Hydroxyalkylen-Rest oder einen entsprechenden, veresterten, ggf. alkoxylierten Hydroxyalkylen-Rest mit der unter R<sub>2</sub> angegebenen Definition steht,

n 0 oder 1, vorzugsweise 1, bedeutet

und z für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht;

und

III) ggf. wenigstens einer Lewissäure behandelt und die Mischung aus dem Polymerisat und dem (den) Beschichtungsmittel(n) II und ggf. III einer Wärmebehandlung unterworfen worden ist, gelöst.

[0015] Überraschend wurde gefunden, daß durch Beschichtung von Wasser oder wässrige Flüssigkeiten absorbierende Polymeren mit wenigstens einem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel II ggf. in Kombination mit einer Lewissäure III Absorptionsmittel mit einer signifikant reduzierten Tendenz zum Verbacken erhalten werden, während die übrigen anwendungstechnischen Eigenschaften, insbesondere Retention und Absorption unter Druck, nicht beeinträchtigt werden. Dabei wird auch eine verminderte Staubeentwicklung der behandelten Polymere beobachtet.

[0016] Als wasserquellbare hydrophile Polymerisate kommen neben natürlichen, teilsynthetische oder vollsynthetische Polymerisate in Betracht. Als natürliche mit Säuregruppen, vorzugsweise Carboxylgruppen modifizierte Polymere können Carboxylgruppen aufweisende Polysaccharide, vorzugsweise Stärken, Cellulosen, Guar, wie z. B. Carboxymethylguar, Xanthane, Alginate, Gummi arabicum, Carboxymethylcellulose, Carboxymethylstärke und Mischungen dieser Polysaccharide zum Einsatz kommen. Diese Polymere sind wasserquellbar und teilweise bis vollständig wasserunlöslich.

[0017] Bevorzugt sind teilsynthetische und vollsynthetische Polymerisate, insbesondere anionische Polymerisate auf Basis (Meth)Acrylsäure, die in teilneutralisierter Form als Alkalisalze, insbesondere Natrium- und/oder Kaliumsalze, vorliegen. Der Neutralisationsgrad der sauren Monomerkomponenten kann schwanken, liegt aber vorzugsweise zwischen 25 und 85 Mol.%. Es kann sich um Homo- und Copolymerisate handeln, die allein aus Acrylsäure und/oder Me-

thacrylsäure erhältlich sind, aus diesen Monomeren zusammen mit einem oder mehreren anderen Monomeren oder allein aus einem oder mehreren anderen Monomeren, aber beispielsweise auch um aufgepfropfte anionische Polymerisate, z. B. auf Basis (Meth)Acrylsäure, in teilneutralisierter Form als Alkalisalz vorliegend, z. B. um Pfropfpolymerisate auf Polyvinylalkohol, Polysacchariden wie etwa Stärke oder Cellulose oder Derivaten hiervon oder auf Polyalkylenoxiden, wie Polyethylenoxiden oder Polypropylenoxiden.

[0018] Als Beispiele für Monomere, die neben (Meth)Acrylsäure bei der Herstellung der Polymerisate Verwendung finden können, seien Methyl-, Ethyl-, und -(Poly)Hydroxyalkylester der (Meth)Acrylsäure, (Meth)Acrylamid, Crotonsäure, Malein- und Fumarsäure, Itaconsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure und Vinylphosphonsäure und die Methyl-, Ethyl- und (Poly)Hydroxyalkylester und Amide dieser Säuren, amino- und ammoniumgruppenhaltige Ester und Amide aller genannten Säuren und wasserlösliche N-Vinylamide genannt, aber auch aus allen weiteren, bei der Herstellung von superabsorbierenden Polymerisaten üblichen Monomeren stammende Baueinheiten können im Polymerisat enthalten sein. Die Polymerisate sind bevorzugt vernetzt. Als Beispiele für geeignete, bei der Herstellung der absorbierenden Polymerisate einsetzbare, zwei oder mehr reaktive Gruppen enthaltende Vernetzerverbindungen sind Polyglycidylverbindungen wie Polyglycidylether, Methylenbis(meth)acrylamid, Bisacrylamidoessigsäure, Ester ungesättigter Säuren von Polyolen bzw. alkoxylierten Polyolen, z. B. Ethylenglykoldi(meth)acrylat oder Trimethylolpropantri(meth)acrylat oder Allylverbindungen, wie z. B. Allyl(meth)acrylat, Polyallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin oder Allylester der Phosphorsäure sowie Vinylphosphonsäurederivate bzw. deren Mischungen geeignet. Der Anteil an Vernetzern, die bereits bei der Herstellung der absorbierenden Polymerisate zugegeben sind, liegt bevorzugt bei 0,01 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Gesamtmenge an Monomeren.

[0019] Die Herstellung der Polymerisate erfolgt nach an sich bekannten Methoden, wie sie z. B. in der DE 40 20 780 C1 zusammengestellt sind und hiermit als Referenz eingeführt werden und als Teil der Offenbarung gelten. Bevorzugt erfolgt die Herstellung durch Polymerisation in wässriger Lösung nach dem Verfahren der sogenannten Gelpolymerisation.

[0020] Das Polymerisatpulver, das durch Zerkleinerung, Trocknung und Mahlung des Polymerisatgele erhalten wird, kann einer Oberflächennachvernetzung unterworfen werden.

[0021] Vor der Oberflächennachvernetzung wird das Polymerisat vorzugsweise getrocknet, gemahlen und auf die für die jeweils anwendungstechnisch günstige Kornfraktion abgesiebt und dann der Oberflächennachvernetzungsreaktion zugeführt. In manchen Fällen hat es sich jedoch auch bewährt, die Oberflächennachvernetzer bereits vor der Trocknung des Polymers oder vor der Zerkleinerung des teilweise oder überwiegend getrockneten Polymers zuzufügen. Eine erfindungsgemäß durchzuführende Oberflächennachvernetzung wird z. B. in der US 4 666 983 und der DE 40 20 780 beschrieben. Diese Schriften werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten somit als Teil der Offenbarung. Der Zusatz der Oberflächennachvernetzungsmittel erfolgt häufig vorteilhafterweise auch in Form einer Lösung in Wasser, organischen Lösemitteln oder deren Mischungen, insbesondere dann, wenn geringe Mengen an Oberflächennachvernetzungsmitteln angewandt werden. Geeignete Mischaggregate zum Aufbringen des Oberflächennachvernetzungsmittels sind z. B. Patterson-Kelley-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödigemischer, Ruberg-Mischer, Schneckenmischer, Tellermischer und Wirbelschichtmischer, sowie kontinuierlich arbeitende senkrechte Mischer in denen das Pulver mittels rotierender Messer in schneller Frequenz gemischt wird (Schugi-Mischer). Nachdem das Oberflächennachvernetzungsmittel mit dem Polymerisat vermischt worden ist, wird zur Durchführung der Oberflächennachvernetzungsreaktion auf Temperaturen von 60 bis 250°C, bevorzugt auf 135 bis 200°C und besonders bevorzugt auf 150 bis 185°C erhitzt. Die Zeitdauer der Nacherhitzung ist dadurch begrenzt, daß das gewünschte Eigenschaftsprofil des Polymerisates infolge von Hitzeschädigung nicht beeinträchtigt wird.

[0022] Als Nachvernetzungsmittel zur Oberflächennachvernetzung der Polymerisate werden vorzugsweise organische Nachvernetzer, d. h. mit den auf der Oberfläche vorhandenen COOH-Gruppen des Polymerisats reagierende Verbindungen, wie Alkylencarbonate, z. B. 1,3-Dioxolan-2-on, 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on, 4,5-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4,4-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Ethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan-2-on, 1,3-Dioxan-2-on, 4-Methyl-1,3-dioxan-2-on, 4,6-Dimethyl-1,3-dioxan-2-on oder 1,3-Dioxepan-1-on eingesetzt. Besonders bevorzugt sind 1,3-Dioxolan-2-on und 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on.

[0023] Weiterhin können als Oberflächennachvernetzungsmittel folgende Verbindungen eingesetzt werden: Polyhydroxyverbindungen wie zum Beispiel Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Tetrapropylenglykol, Polyethylen-glykol, Polypropylenglykol, 1,3-Propanediol, Glycerin, Polyglycerin, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Sorbitol; Aminoalkohole wie z. B. Diethanolamin, Triethanolamin. Weitere, aufgrund ihres toxikologischen Potentials aber als kritisch einzustufende und deshalb auch nicht zu bevorzugende organischen Oberflächenvernetzungsmittel sind: Polyepoxide wie z. B. Ethylenglykoldiglycidylether, Polyethylenglykoldiglycidylether, Glycerolpolyglycidylether, Polyglycerolpolyglycidylether, Propylenglykoldiglycidylether, Polypropylenglykoldiglycidylether, Glycidol; Polyisocyanate wie beispielsweise 2,4-Toluoldiisocyanat und Hexamethylen-diisocyanat; Halogenepoxide wie beispielsweise Epichlor- und Epibromhydrin und  $\alpha$ -Methylepichlorhydrin; Polyaminverbindungen wie beispielsweise Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Polyallylamin oder Polyethylenimin. Ferner sind als Oberflächenvernetzungsmittel Polyoxazolinverbindungen wie beispielsweise 1,2-Ethylenbisoxazolin einsetzbar. Das organische Nachvernetzungsmittel wird vorzugsweise in Mengen von 0,01–5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1–2,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 1 Gew.-% jeweils bezogen auf das Polymerisat eingesetzt.

[0024] Als Beschichtungsmittel II können nichtionische, stickstoffhaltige Tenside, vorzugsweise Verbindungen der allgemeinen Formel I eingesetzt werden. Es kann aber auch eine Mischung aus wenigstens zwei Verbindungen dieser Formel eingesetzt werden. Vorzugsweise leitet sich das Beschichtungsmittel II von einer Fettsäure wie Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitleinsäure, Magarinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolensäure, Linolensäure, Arachin, Euresäure ab.

[0025] Insbesondere werden als Beschichtungsmittel II Fettsäurealkanolamide, die entsprechenden ethoxylierten und/

oder propoxylierten Verbindungen, die jeweils veresterten Verbindungen oder Fettsäureamine, die ethoxylierten und/oder propoxylierten entsprechenden Verbindungen, die jeweils auch verestert sein können, eingesetzt. Darunter sind beispielsweise zu verstehen Laurinsäuremonoethanolamid, Kokosfettsäuremonoethanolamid, Stearinsäuremonoethanolamid, Rizinsäuremonoethanolamid, Undecylensäuremonoethanolamid, Laurinsäurediethanolamid, Kokosfettsäurediethanolamid, Sojafettsäurediethanolamid, Linolsäurediethanolamid, Laurinmyristinsäurediethanolamid, Ölsäurediethanolamid, Laurinsäureisopropanolamid, Kokosfettsäureisopropanolamid, Ölsäureisopropanolamid, Undecylensäurepolydiethanolamid, Kokosfettsäurepolydiethanolamid, Talgamin, Talgpropylendiamin, Kokosfettsäureamin, Laurylamin, Oleylamin, Stearylamin, Talgfettamin, die Ethoxylate und/oder Propoxylate der genannten Verbindungen, die mit 1 bis 50, bevorzugt 1 bis 20, Alkylendioxid-Einheiten aufweisen können, sowie Ester der Verbindungen wie beispielsweise Kokosfettsäuremonoethanolamidacetat. Beliebige Gemische dieser Verbindungen können auch eingesetzt werden.

[0026] Die Beschichtungsmittel II werden vorzugsweise in einer Konzentration von 50 bis 50.000 ppm, besonders bevorzugt 100 bis 5.000 ppm und ganz besonders bevorzugt 300 bis 3.000 ppm, bezogen auf das Komponente I, eingesetzt.

[0027] In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Polymere neben wenigstens einem Beschichtungsmittel II zusätzlich mit zumindest einer Lewisäure als Beschichtungsmittel III versetzt. Erfindungsgemäß können als Lewisäuren alle Elektronenpaarakzeptoren eingesetzt werden.

[0028] Als Lewisäure werden vorzugsweise anorganische Säuren, wie Halogenwasserstoffsäuren, Halogensauerstoffsäuren, Sauerstoffsäuren des Schwefels oder des Selen, Sauerstoffsäuren des Stickstoff oder des Phosphors, organische Säuren, wie wasserlösliche gesättigte oder ungesättigte organische Säuren, und/oder wasserlösliche saure Salze, wie wasserlösliche Bromide, Chloride, Nitrate, Sulfate, Phosphate oder Salze von organischen Säuren wie Acetate, Formiate, Oxalate und Lactate von beispielsweise den Metallen Al, Fe, Zn, Sb, As, Sn, Cu, Mg, Ca, Cr, Ga, V, Ti, Bi, Tl, In, Mn, Ni, Co, Be und Zirkonium, eingesetzt.

[0029] Bevorzugt werden als anorganische Säuren Salzsäure, Perchlorsäure, Bromsäure, Bromwasserstoff, Schwefelsäure, schweflige Säure, Selensäure, Salpetersäure, Phosphonsäure oder Phosphorsäure, als organische wasserlösliche Säuren Carbonsäure, Hydroxycarbonsäuren, Sulfonsäuren oder Phosphonsäuren oder entsprechende Aminosäuren, z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Milchsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Benzoesäure, Phthalsäure, Salicylsäure, Weinsäure, Citronensäure, p-, m- und o-Toluolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure, Aminomethansulfonsäure, Aminomethanphosphonsäure, und als saure Salze Aluminiumsalze, Alaune und deren unterschiedliche Hydrate, wie  $\text{AlCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14-18 \text{H}_2\text{O}$ , Zinksalze und deren Hydrate, wie  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4 \times 1-7 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ , Eisensalze und deren Hydrate, wie  $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times n \text{H}_2\text{O}$ , Mg-Salze wie  $\text{MgCl}_2$  oder  $\text{MgSO}_4$ , Doppelsalze, aber auch Gemische der Salze und Gemische der anorganischen und/oder der organischen Säuren und Gemische der Salze mit den anorganischen und/oder den organischen Säuren eingesetzt.

[0030] Ganz besonders bevorzugt werden als anorganische Säuren Schwefelsäure oder Phosphorsäure, als saure Salze  $\text{AlCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14-18 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4 \times 1-7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ , bzw. als organische Säuren Essigsäure, Oxalsäure, Milchsäure, Zitronensäure oder Weinsäure eingesetzt.

[0031] Erfindungsgemäß wird wenigstens eine Lewisäure eingesetzt. Es kann aber auch eine Mischung aus wenigstens zwei der genannten Lewisäuren verwendet werden.

[0032] Die Gesamtmenge an Beschichtungsmittel II und III soll 100 bis 50 000 ppm, bevorzugt von 300 bis 25 000 ppm und besonders bevorzugt von 500 bis 13 000 ppm, bezogen auf das Komponente I, betragen.

[0033] Das Beschichtungsmittel II kann wahlweise mit der Lewisäure III, wahlweise vor oder nach der Durchführung des Oberflächennachvernetzungs-schrittes, aber auch gemeinsam mit dem Nachvernetzungsmittel aufgebracht und auf dem Polymerisat I einer Wärmebehandlung unterworfen werden. Alternativ kann bei einer Kombination des Beschichtungsmittels II mit der Lewisäure III ein getrenntes Aufbringen der beiden Verbindungen, vorzugsweise als wäßrige Lösungen, oder ein gemeinsames Aufbringen auf das Polymerisat I erfolgen, ggf. gemeinsam mit dem Nachvernetzungsmittel, bevorzugt als eine wäßrige Lösung. Bevorzugt wird das Beschichtungsmittel II ggf. in Kombination mit der Lewisäure III gemeinsam mit dem Nachvernetzungsmittel aufgebracht und das beschichtete Polymerisat anschließend einer Wärmebehandlung unterworfen, da dadurch ein zusätzlicher Prozeßschritt eingespart werden kann.

[0034] Geeignete Lösungsmittel sind Wasser oder polare, mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel wie beispielsweise Aceton, Methanol, Ethanol oder 2-Propanol bzw. deren Gemische, bevorzugt wird Wasser verwendet. Der Begriff wäßrige Lösung im Sinne der Erfindung bedeutet in Bezug auf die Lösungsmittelkomponente, daß neben dem Wasser auch noch organische Lösungsmittel enthalten sein können. Die Konzentration des ggf. vorhandenen Nachvernetzungsmittels in der Beschichtungslösung kann in weiten Grenzen schwanken und liegt meistens im Bereich von 1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise in einem Bereich von 1 bis 60 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 10 bis 50 Gew.-%. Die Konzentration des Beschichtungsmittel II oder gegebenenfalls der Lewisäure III in der Lösung kann ebenfalls in weiten Grenzen schwanken und liegt vorzugsweise in einem Bereich von 0,5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise in einem Bereich von 0,5 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt in einem Bereich zwischen 0,5 bis 30 Gew.-%. Das bevorzugte Lösungsmittel für das ggf. vorhandene organische Nachvernetzungsmittel und das Beschichtungsmittel II und gegebenenfalls der Lewisäure III ist Wasser, das vorzugsweise in einer Menge von 0,5-10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5-5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,5-4 Gew.-%, bezogen auf das Polymerisat I, verwendet wird.

[0035] Um die gewünschten Eigenschaften zu erzielen, ist eine gleichmäßige Verteilung der Beschichtungslösung(en) auf dem absorbierenden Polymerisat erforderlich. Dazu führt man die innige, vorzugsweise homogene Vermischung der Komponenten in geeigneten Mischern, wie z. B. Wirbelbettmischer, Schaufelmischer, Walzenmischer oder Doppelschneckenmischer durch.

[0036] Es besteht auch die Möglichkeit, die Beschichtung des Polymerisates während der Herstellung des Polymerisates, vorzugsweise im Endstadium der Polymerisation vorzunehmen. Hierzu ist besondere die inverse Suspensionspolymerisation geeignet.

[0037] Die Wärmebehandlung der mit dem Beschichtungsmittel II bzw. einer entsprechenden Beschichtungslösung beschichteten Komponente I wird vorzugsweise bei Temperaturen von 100 und 250°C, besonders bevorzugt von 150 und 230°C, ganz besonders bevorzugt von 150 und 210°C durchgeführt, um die Komponente I mit dem Beschichtungsmittel zur Reaktion zu bringen.

- 5 [0038] Sofern Beschichtungsmittel II und III bzw. eine entsprechende Beschichtungslösung eingesetzt werden, erfolgt die Wärmebehandlung vorzugsweise bei Temperaturen von 40 bis 250°C, besonders bevorzugt von 100 bis 230°C, ganz besonders bevorzugt von 130 bis 210°C, wobei die Komponente I mit dem Beschichtungsmittel zur Reaktion gebracht wird.

- [0039] Vorzugsweise wird das Beschichtungsmittel II in Kombination mit einer Lewissäure III auf das absorbierende Polymerisat wahlweise vor, nach oder gemeinsam mit dem Nachvernetzungsmittel vor der Wärmebehandlung aufgebracht, da in diesem Fall die Temperatur und Dauer der Wärmebehandlung niedriger und kürzer sein kann als bei der Behandlung des absorbierenden Polymerisats mit dem Beschichtungsmittel II ohne die Lewissäure III.

- [0040] Die Teilchengröße des zu beschichtenden Pulvers liegt vorzugsweise in einem Bereich von 50 bis 5 000 µm, besonders bevorzugt 50 bis 1 000 µm und ganz besonders bevorzugt zwischen 50 bis 850 µm. Die Teilchengröße wird nach der bekannten Siebmethode bestimmt.

- 15 [0041] Die Dauer der Wärmebehandlung ist auch abhängig von der gewählten Temperatur. Dabei ist zu beachten, daß der Zeitbedarf um so geringer ist, je höher die gewählte Temperatur ist. Behandlungsdauer und -temperatur werden dabei so gewählt, daß die behandelten Polymerisate eine verminderte Tendenz zum Verbacken, d. h. den Anti-caking Test ( $\geq 3$  h) bestehen, unter Beibehaltung oder Verbesserung der Werte für die Retention, Absorption unter Druck und Aufnahmegeschwindigkeit für Wasser oder wäßrige Flüssigkeiten, insbesondere Körperflüssigkeiten, von nicht erfindungsgemäß ausgerüsteten superabsorbierenden Polymerisaten. Für Polymerisate auf der Basis von teilneutralisierten und nachvernetzten Poly(meth)acrylsäuren bedeutet dies eine Retention von  $\geq 20$  g/g und einen AUL<sub>0,9 psi</sub> von  $\geq 19$  g/g gemäß den nachfolgenden Methoden bestimmt.

- [0042] Die erfindungsgemäß behandelten Polymerisate zeichnen sich durch eine gute Verarbeitbarkeit, wie einer guten Förder- und Dosierbarkeit aus.

- 25 [0043] Die erfindungsgemäßen Polymerisate können vorzugsweise in absorbierenden Hygieneprodukten wie Babywindeln, Inkontinenzprodukten für Erwachsene und Damenbinden eingesetzt.

- [0044] Absorbierende Hygieneprodukte besitzen in der Regel einen allgemeinen Aufbau aus einer körperzugewandten, flüssigkeitsdurchlässigen Abdeckung, einer flüssigkeitsabsorbierenden Sauglage sowie einer im wesentlichen flüssigkeitsundurchlässigen, körperabgewandten Außenschicht. Optional finden auch weitere Konstruktionen zur schnellen Aufnahme und Verteilung von Körperflüssigkeit im Saugkern Anwendung. Diese Konstruktionen werden häufig, aber nicht zwingend zwischen der körperzugewandten, flüssigkeitsdurchlässigen Abdeckung und der flüssigkeitsabsorbierenden Sauglage eingesetzt.

- 30 [0045] Die flüssigkeitsdurchlässige Abdeckung besteht in der Regel aus einem nichtgewebten, faserigen Vlies oder einer anderen porösen Konstruktion. Als Materialien für diese Abdeckung kommen z. B. synthetische Polymere wie etwa Polyvinylchlorid oder -fluorid, Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyvinylalkohole und -Derivate, Polyacrylate, Polyamide, Polyester, Polyurethane, Polystyrol, Polysiloxane oder Polyolefine (z. B. Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP)) sowie natürliche Fasermaterialien sowie beliebige Kombinationen aus den vorgenannten Materialien im Sinne von Mischmaterialien oder Verbundmaterialien oder Copolymerisaten in Frage.

- 40 [0046] Die flüssigkeitsdurchlässige Abdeckung hat hydrophilen Charakter. Sie kann zudem aus einer Kombination von hydrophilen und hydrophoben Bestandteilen bestehen. Bevorzugt ist in der Regel eine hydrophile Ausrüstung der flüssigkeitsdurchlässigen Abdeckung, um schnelle Einsickerzeiten von Körperflüssigkeit in die flüssigkeitsabsorbierende Sauglage zu ermöglichen, jedoch werden auch partiell hydrophobierte Abdeckungen verwendet.

#### 45 Flüssigkeitsabsorbierende Sauglage

- [0047] Die flüssigkeitsabsorbierende Sauglage enthält die superabsorbierenden erfindungsgemäßen Polymerisat Pulver bzw. Granulate und weitere Komponenten aus beispielsweise faserigen Materialien, schaumförmigen Materialien, filmbildenden Materialien oder porösen Materialien sowie Kombinationen von zwei oder mehreren dieser Materialien. Jedes dieser Materialien kann entweder natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein oder durch chemische oder physikalische Modifikation von natürlichen Materialien hergestellt worden sein. Die Materialien können hydrophil oder hydrophob sein, wobei hydrophile Materialien bevorzugt sind. Dies gilt insbesondere für solche Zusammensetzungen, die ausgeschiedene Körperflüssigkeiten effizient aufnehmen und in Richtung zu weiter von der Eintrittsstelle der Körperflüssigkeit entfernte Regionen des absorbierenden Kerns transportieren sollen.

- 55 [0048] Als hydrophile Fasermaterialien sind geeignet z. B. Cellulosefasern, modifizierte Cellulosefasern (z. B. versteifte Cellulosefasern), Polyesterfasern (z. B. Dacron), hydrophiles Nylon oder aber auch hydrophilisierte hydrophobe Fasern, wie z. B. mit Tensiden hydrophilisierte Polyolefine (PE, PP), Polyester, Polyacrylate, Polyamide, Polystyrol, Polyurethane und andere.

- [0049] Bevorzugt werden Cellulosefasern und modifizierte Cellulosefasern eingesetzt. Kombinationen von Cellulosefasern und/oder modifizierten Cellulosefasern mit synthetischen Fasern wie z. B. PE/PP Verbundmaterialien, sogenannte Bikomponentenfasern, wie sie z. B. zur Thermobondierung von Airlaidmaterialien verwendet werden oder anderen Materialien sind ebenfalls gebräuchlich. Die Fasermaterialien können in verschiedenen Anwendungsformen vorliegen, z. B. als lose aus einem Luftstrom oder aus wässriger Phase abgeschiedene oder abgelegte Cellulosefasern, als nichtgewebtes Vlies oder als Tissue. Kombinationen verschiedener Anwendungsformen sind möglich.

- 60 [0050] Optional können neben den erfindungsgemäßen Superabsorbent weitere pulverförmige Substanzen eingesetzt werden, wie z. B. geruchsbindende Substanzen wie Cyclodextrine, Zeolithe, anorganische oder organische Salze und ähnliche Materialien.

- [0051] Als poröse Materialien und schaumförmige Materialien können z. B. Polymerschäume eingesetzt werden, wie

sie in den Schriften DE 44 18 319 A1 und DE 195 05 709 A1 beschrieben sind, die hiermit als Referenz eingeführt werden und somit als Teil der Offenbarung gelten.

[0052] Zur mechanischen Stabilisierung der flüssigkeitsabsorbierenden Sauglage können thermoplastische Fasern (z. B. Bikomponentenfasern aus Polyolefinen, Polyolefingranulate, Latexdispersionen oder Heisskleber) verwendet werden. Optional werden eine oder mehrere Lagen Tissue zur Stabilisierung verwendet.

[0053] Die flüssigkeitsabsorbierende Sauglage kann einlagig sein oder aus mehreren Schichten bestehen. Bevorzugt werden Konstruktionen verwendet, die aus hydrophilen Fasern, bevorzugt Cellulosefasern, optional einer Konstruktion zur schnellen Aufnahme und Verteilung von Körperflüssigkeit wie zum Beispiel chemisch versteifte (modifizierte) Cellulosefasern oder Highloftvliese aus hydrophilen oder hydrophilisierten Fasern sowie superabsorbierenden Polymerisate bestehen.

[0054] Das erfindungsgemäße superabsorbierende Polymerisate kann dabei homogen in den Cellulosefasern oder den versteiften Cellulosefasern verteilt sein, es kann lagig zwischen den Cellulosefasern oder den versteiften Cellulosefasern eingebracht sein, oder die Konzentration des superabsorbierenden Polymerisate kann innerhalb der Cellulosefasern oder versteiften Cellulosefasern einen Gradienten aufweisen. Das Verhältnis der Gesamtmenge an superabsorbierendem Polymer und der Gesamtmenge an Cellulosefasern oder den versteiften Cellulosefasern im absorbierenden Saugkern kann zwischen 0 zu 100 und 80 zu 20% variieren, wobei in einer Ausführungsform lokal, z. B. bei Gradienteneintrag oder schichtweisem Eintrag Konzentrationen von bis zu 100% Polymerisat erreicht werden können. Derartige Konstruktionen mit Bereichen hoher Konzentrationen von absorbierendem Polymer, wobei der Anteil von Superabsorber in bestimmten Bereichen zwischen 60 und 100%, am stärksten bevorzugt zwischen 90% und 100% liegt, sind beispielsweise auch in der Patentschrift US 5,669,894 beschrieben, die hiermit als Referenz eingeführt wird und somit als Teil der Offenbarung gilt.

[0055] Optional können auch mehrere verschiedene absorbierende Polymerisate, die sich zum Beispiel in der Sauggeschwindigkeit, der Permeabilität, der Speicherkapazität, der Absorption gegen Druck, der Kornverteilung oder auch der chemischen Zusammensetzung unterscheiden, gleichzeitig eingesetzt werden. Diese verschiedenen Polymerisate können miteinander vermischt in das Saugkissen eingebracht werden oder aber lokal differenziert im Absorbent Core platziert werden. Eine solche differenzierte Platzierung kann in Richtung der Dicke des Saugkissens oder der Länge oder Breite des Saugkissens erfolgen.

[0056] In der flüssigkeitsabsorbierenden Sauglage befindet sich eine oder mehrere der oben beschriebenen, superabsorbierende Polymere enthaltenden Lagen aus Cellulosefasern oder versteiften Cellulosefasern. In einer bevorzugten Ausführungsform werden Konstruktionen aus Kombinationen von Lagen mit homogenem Superabsorbereintrag und zusätzlich schichtweiser Einbringung verwendet.

[0057] Optional werden diese erwähnten Strukturen auch durch weitere Lagen von reinen Cellulosefasern oder versteiften Cellulosefasern an der körperzugewandten Seite und/oder auch der körperabgewandten Seite ergänzt.

[0058] Die oben beschriebenen Konstruktionen können sich auch mehrfach wiederholen, wobei es sich um eine Aufeinanderschichtung zweier oder mehrerer gleicher Lagen oder aber auch um Aufeinanderschichtung zweier oder mehrerer unterschiedlicher Konstruktionen handeln kann. Dabei liegen die Unterschiede in wiederum rein konstruktiver Art oder aber im Typ des verwendeten Materials, wie z. B. die Verwendung von in den Eigenschaften differierender absorbierender Polymere oder aber verschiedener Zellstoffarten.

[0059] Optional sind das gesamte Saugkissen oder aber auch einzelne Lagen der flüssigkeitsabsorbierenden Sauglage durch Lagen von Tissue von anderen Komponenten getrennt oder stehen in direktem Kontakt mit anderen Lagen oder Komponenten.

[0060] Exemplarisch können zum Beispiel die Konstruktion zur schnellen Aufnahme und Verteilung von Körperflüssigkeit und die flüssigkeitsabsorbierende Sauglage durch Tissue voneinander getrennt sein oder aber in direktem Kontakt miteinander stehen. Sofern keine separate Konstruktion zur schnellen Aufnahme und Verteilung von Körperflüssigkeit zwischen der flüssigkeitsabsorbierenden Sauglage und der körperzugewandten flüssigkeitsdurchlässigen Abdeckung existiert, sondern der Effekt der Flüssigkeitsverteilung z. B. durch die Verwendung einer speziellen körperzugewandten, flüssigkeitsdurchlässigen Abdeckung erreicht werden soll, kann die flüssigkeitsabsorbierende Sauglage ebenfalls optional von der körperzugewandten, flüssigkeitsdurchlässigen Abdeckung durch ein Tissue getrennt sein.

[0061] Statt Tissue kann optional auch nichtgewebtes Vlies in die flüssigkeitsabsorbierende Sauglage eingebracht werden. Beide Komponenten führen zu dem erwünschten Nebeneffekt der Stabilisierung und Festigung des Absorptionskerns im feuchten Zustand.

#### Herstellverfahren der flüssigkeitsabsorbierenden Sauglage

[0062] Faserhaltige, superabsorberhaltige, flüssigkeitsverteilende und -speichernde Schichten lassen sich mit einer Vielzahl von Herstellverfahren generieren.

[0063] Neben den etablierten konventionellen Prozessen, wie Sie vom Fachmann allgemein unter Drumforming mit Hilfe von Formrädern, -taschen und Produktformen und entsprechend angepassten Dosiereinrichtungen für die Rohstoffe zusammengefaßt werden, sind moderne etablierte Verfahren wie der Airlaidprozess (z. B. EP 850 615, Sp. 4 Zeile 39 bis Sp. 5 Zeile 29, US 4.640.810) mit allen Formen der Dosierung, Ablage der Fasern und Verfestigung wie Hydrogenbonding (z. B. DE 197 50 890, Sp. 1 Zeile 45 bis Sp. 3 Zeile 50, Thermobonding, Latexbonding (z. B. EP 850 615, Sp. 8 Zeile 33 bis Sp. 9 Zeile 17 und Hybridbonding, der Wetlaid Prozeß (z. B. PCT WO 99/49905, Sp. 4 Zeile 14 bis Sp. 7 Zeile 16), Carding-, Meltblown-, Spunblown-Prozesse sowie ähnliche Prozesse zur Herstellung von superabsorberhaltigen Non-Wovens (im Sinne der Definition der EDANA, Brüssel) auch in Kombinationen dieser Verfahren mit- und untereinander übliche Methoden zur Herstellung von den o. g. Flüssigkeitsspeichern. Die oben genannten Schriften werden als Referenz eingeführt und gelten somit als Teil der Offenbarung.

[0064] Als weitere Verfahren kommen die Herstellung von Laminaten im weitesten Sinne sowie von extrudierten und coextrudierten, naß- und trocken- sowie nachträglich verfestigten Strukturen in Frage.

[0065] Eine Kombinationen dieser Verfahren mit- und untereinander ist ebenfalls möglich.

[0066] Eine Konstruktion zur schnellen Aufnahme und Verteilung von Körperflüssigkeit besteht zum Beispiel aus chemisch versteiften (modifizierten) Cellulosefasern oder Highloftvliesen aus hydrophilen oder hydrophilisierten Fasern oder einer Kombination von beidem.

[0067] Chemisch versteifte, modifizierte Cellulosefasern können zum Beispiel erzeugt werden aus Cellulosefasern, die durch Vernetzer wie z. B. C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> Dialdehyde, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> Monoaldehyde mit einer zusätzlichen Säurefunktion oder C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> Polycarbonsäuren in einer chemischen Reaktion umgesetzt werden. Spezielle Beispiele sind: Glutaraldehyd, Glyoxal, Glyoxalsäure oder Zitronensäure. Ebenfalls bekannt sind kationisch modifizierte Stärke oder Polyamid-Epichlorhydrinharze (z. B. KYMENE 557H, Hercules Inc., Wilmington, Delaware). Durch die Vernetzung wird eine verdrehte, gekräuselte Struktur erreicht und stabilisiert, die sich vorteilhaft auf die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme auswirkt.

#### Flächengewicht und Dichte von absorbierenden Artikeln

[0068] Die absorbierenden Hygieneprodukte können in ihrem Flächengewicht und Dicke und damit der Dichte stark variieren. Typischerweise liegen die Dichten der Bereiche der Absorptionskerne zwischen 0,08 und 0,25 g/cm<sup>3</sup>. Die Flächengewichte liegen zwischen 10 und 1000 g/m<sup>2</sup>, wobei bevorzugt Flächengewichte zwischen 100 und 600 g/m<sup>2</sup> realisiert werden (siehe auch US 5,669,894, die hiermit als Referenz eingeführt wird und somit als Teil der Offenbarung gilt). Die Dichte variiert in der Regel über die Länge des absorbierenden Kerns. Dies tritt als Folge einer gezielten Dosierung der Cellulosefaser- oder versteiften Cellulosefasermenge oder der Menge des superabsorbierenden Polymers ein, da diese Komponenten in bevorzugten Ausführungsformen stärker in den Frontbereich des absorbierenden Einwegartikels eingebracht werden.

[0069] Diese gezielte Erhöhung des absorbierenden Materials in bestimmten Regionen des absorbierenden Kerns kann auf andere Weise auch z. B. durch Herstellung eines entsprechend großen, mittels eines airlaid- oder wetlaid-Verfahrens hergestellten Flächengebildes bestehend aus hydrophilen Cellulosefasern, optional aus versteiften Cellulosefasern, optional aus synthetischen Fasern (z. B. Polyolefinen) sowie aus superabsorbierenden Polymeren und anschließender Rückfaltung oder Übereinanderlegen erreicht werden.

#### Prüfmethode

[0070] Die nachfolgenden Tests werden mit Polymerisaten mit einer Teilchengröße von 300–600 µm (bestimmt nach der Siebmethode) durchgeführt.

#### Anti-caking Test

[0071] 5 g ± 0,1 Polymerisat werden in eine Wägeschale (57 mm) aus Aluminium eingewogen und homogen über die gesamte Schale verteilt. Die Schale wird gewogen. Anschließend wird die Schale für 3 oder 6 h in einen Klimaschrank bei einer Temperatur von 35°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 80% gestellt. Danach wird die Schale erneut gewogen. Eine weitere Wägeschale wird ausgewogen und ein Sieb mit einer Maschenweite von 1,5 mm darübergestellt. Die Probe wird auf das Sieb gekippt. Nach mehrmaligen leichten Klopfen auf das Sieb wird das Gewicht des durch das Sieb gefallenen Produkts bestimmt.

[0072] Der Test gilt als bestanden, wenn mehr als 90 Gew.-% des Produkts durch das Sieb gefallen sind. Es wird außerdem die Wasseraufnahme des Produktes bestimmt.

#### Methode zur Messung Oberflächenspannung

##### Messung der Oberflächenspannung von wäßrigen Lösungen mit dem Stalagmometer von Traube-Gerhardt

[0073] Bei dem Stalagmometer handelt es sich um eine Art Vollpipette, deren Auslauf zu einer sorgfältig hergestellten Abtropffläche ausgestaltet ist. An dieser polierten Fläche bilden sich nacheinander Tropfen aus, deren Größe von der Oberflächenspannung des untersuchten Produktes abhängt. Je größer diese ist, um so größer auch der Tropfen und umgekehrt. Das Volumen der Pipette ist durch Ringmarken begrenzt. Da das Volumen konstant ist und die Größe der Tropfen von der Größe der Oberflächenspannung, ist die Zahl der Tropfen ein direktes Maß für die Oberflächenspannung. Der gefundene Wert wird dann der Tropfenzahl von reinem Wasser gegenübergestellt, dessen Oberflächenspannung bekannt ist.

[0074] 150 g 0,9%ige NaCl-Lösung werden in einem 250 ml Becherglas vorgelegt und mit einem Magnetrührer (200 U/min) gerührt. 1 g des zu prüfenden Polymerisates wird langsam in die sich bildende Trombe der 0,9%igen NaCl-Lösung gestreut. Nach beendetem Einstreuen wird die Lösung 3 Minuten gerührt. Anschließend läßt man die Lösung 15 Minuten stehen.

[0075] Mit Hilfe eines Peleusballes wird die zu prüfende Lösung deutlich über die obere, das Pipetten-volumen begrenzende, Ringmarke gesaugt. Es wird die Tropfenanzahl zwischen der oberen und unteren Ringmarke ermittelt. Von jeder Lösung erfolgt eine Doppelbestimmung.

Berechnung der Oberflächenspannung in mN/m = Tropfenzahl für reines Wasser  $\times$  72,75\*/gefundene Tropfenzahl der Probe

(Oberflächenspannung von Wasser in mN/m)

[0076] Die Messung der Oberflächenspannung dient zur Feststellung, wieviel Beschichtungsmittel gegf. an eine wäßrige Umgebung abgegeben wird. D. h. umgekehrt durch diese Messung wird festgestellt, wie gut das Beschichtungsmittel mit dem Polymerisat verbunden ist. Wird nämlich die Oberflächenspannung durch die Beschichtung herabgesetzt kann verstärkt das Problem des "rewetten" auftreten. Unter Rewetten oder Rücknässen wird die Wiederabgabe von bereits absorbierte Flüssigkeit (z. B. Urin) z. B. bei Druckbelastung aus dem gequollenen Gel verstanden, wodurch der Tragekomfort eines Hygieneartikels beeinträchtigt wird. 5 10

#### Retention

[0077] Die Retention wird nach der Teebeutelmethode und als Mittelwert aus drei Messungen angegeben. Etwa 200 mg Polymerisat werden in einen Teebeutel eingeschweißt und für 30 Minuten in 0,9%ige NaCl-Lösung getaucht. Anschließend wird der Teebeutel in einer Schleuder (23 cm Durchmesser, 1.400 Upm) 3 Minuten geschleudert und gewogen. Einen Teebeutel ohne absorbierendes Polymerisat läßt man als Blindwert mitlaufen. 15

Retention [g/g] = Auswaage – Blindwert/Einwaage 20

Flüssigkeitsaufnahme unter einem Druck von 0,9 psi AUL

[0078] In einen Zylinder aus Plexiglas mit einem inneren Durchmesser von 25,4 mm, der mit einem 400 mesh Nylon-Siebboden ausgestattet ist, werden ca. 0,16 g Polymerisat genau eingewogen. Die gleichmäßig auf dem Siebboden verteilte Lage von Polymerisat wird mit einer Teflonscheibe von 26,1 mm Durchmesser abgedeckt und mit einem zylindrischen Stempel von 332,4 g belastet. Teflonscheibe und Zylinder bewirken zusammen eine Belastung von 63 g/cm<sup>2</sup> bzw. 0,9 psi. Der zuvor gewogene Zylinder wird anschließend auf eine Glasfilterplatte gestellt, die sich in einer Schale mit 0,9%iger NaCl-Lösung befindet, deren Flüssigkeitniveau genau der Höhe der Filterplatte entspricht. Nachdem man die Zylindereinheit 1 Stunde lang 0,9%ige NaCl-Lösung hat saugen lassen, wird diese durch Abtupfen mit Filterpapier von überschüssiger Prüflösung befreit und zurückgewogen und der AUL wie folgt berechnet: 25 30

AUL = Auswaage(Zylindereinheit + gequollenes Polymerisat)-Einwaage (Zylindereinheit + nichtgequollenes Polymerisat)/Einwaage Polymerisat

#### Beispiele

[0079] Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen erläutert. Diese Erläuterungen sind lediglich beispielhaft und schränken den allgemeinen Erfindungsgedanken nicht ein. 35

[0080] Dabei werden folgende Abkürzungen verwendet:

ABAH: 2,2'-Azo-bis-amidinopropan-dihydrochlorid

AIBN: 2,2'-Azo-bis-2-methylpropionitril 40

AMPS: 2-Acrylamido-2-methylpropanesulfonsäure

BO: 2-Butyl-octanol

EO: Ethylenoxid (1,2-Epoxyethan)

IHD: Isohexadecan

ITDA: Isotridecylalkohol 45

ITS: Isotridecylstearat

ÖFSBOE: Ölfettsäurebutyloctylester

RÖFSME: Rübölfettsäuremethylester

TAMAC: Triallylmethylammoniumchlorid 50

#### Vergleichsbeispiel 1

US 5,728,742

[0081] Zu 50 g Polyacrylat Pulver, das zu 70% neutralisiert und oberflächennachvernetzt ist (Favor SXM 880®, ein Handelsprodukt von Stockhausen GmbH & Co. KG), mit einer Retention von 32 g/g in 0,9%iger NaCl-Lösung und einer AUL<sub>0,9 psi</sub> 22,1 g/g wurden unter Rühren mit einem Mixer mittels einer Spritze 1000 ppm Ethoquad 0/12 in 3 g Isopropanol gelöst zugegeben. Das Polymerisat wurde für 60 Minuten auf einer Rollbank bei Raumtemperatur gerollt. Das Produkt bestand den vorstehend beschriebenen 3 h Anti-caking Test nicht. 55 60

Ethoquad 0/12 = Oleylmethyl-di(2-hydroxyethyl)ammoniumchlorid

#### Vergleichsbeispiel 2

US 5,728,742

[0082] Zu 50 g Polyacrylatpulver gemäß Vergleichsbeispiel 1 (Favor SXM 880®, ein Handelsprodukt von Stockhausen GmbH & Co. KG) wurden unter Rühren mit einem Mixer mittels einer Spritze 1000 ppm Arquad 16-50 in 3 g Isopropanol gelöst zugegeben. Das Polymerisat wurde für 60 Minuten auf einer Rollbank bei Raumtemperatur gerollt. Das Pro- 65

dukt bestand den vorstehend beschriebenen 3 h Anti-caking Test nicht.  
Arquad 16-50 = Hexadecyltrimethylammoniumchlorid

## Herstellung von Polymerisatpulvern 1-5

5

## Pulver 1

[0083] 290 g Acrylsäure wurden in zwei gleiche Portionen geteilt. Eine Portion wurde in 458,5 g H<sub>2</sub>O gegeben. 0,85 g Polyethylenglykol-300-diäcrylat und 1,5 g Allyloxypolyethylenglykolacrylsäureester wurden in der zweiten Portion  
10 Acrylsäure gelöst und ebenfalls dem Wasser hinzugefügt. Die Lösung wurde auf 10°C gekühlt. Danach wurden unter  
Kühlen insgesamt 225,4 g 50%ige Natronlauge so langsam zugesetzt, daß die Temperatur nicht 30°C überstieg. An-  
schließend wurde die Lösung bei 20°C mit Stickstoff gespült und dabei weiter abgekühlt. Nach Erreichung der Starttem-  
peratur von 4°C wurden die Initiatorlösungen (0,1 g 2,2'-Azobis-2-amidinopropan-dihydrochlorid in 10 g H<sub>2</sub>O, 1,0 g  
15 Natriumperoxidisulfat in 10 g H<sub>2</sub>O, 0,1 g 30%ige Wasserstoffperoxidlösung in 1 g H<sub>2</sub>O und 0,015 g Ascorbinsäure in  
2 g Wasser) zugesetzt. Nachdem die Endtemperatur 102°C erreicht war, wurde das entstandene Gel zerkleinert und bei  
150°C 90 Minuten lang getrocknet. Das getrocknete Polymerisat wurde grob zerstoßen, gemahlen und auf ein Pulver mit  
einer Partikelgröße von 150 bis 850 µm gesiebt.

## Pulver 2

20

[0084] 300 g Acrylsäure wurden in zwei gleiche Portionen geteilt. Eine Portion wurde in 429,1 g H<sub>2</sub>O gegeben. 0,36 g  
Triälylamin, 1,05 g Allyloxypolyethylenglykolacrylsäureester und 12 g Methoxypolyethylenglykol(22EO)methacrylat  
wurden in der zweiten Portion Acrylsäure gelöst und ebenfalls dem Wasser hinzugefügt. Die Lösung wurde auf 10°C ge-  
kühlt. Danach wurden unter Kühlen insgesamt 233,1 g 50%ige Natronlauge so langsam zugesetzt, daß die Temperatur  
25 nicht 30°C überstieg. Anschließend wurde die Lösung bei 20°C mit Stickstoff gespült und dabei weiter abgekühlt. Bei  
Erreichen der Starttemperatur von 4°C wurden 0,9 g Natriumcarbonat und die Initiatorlösungen (0,1 g 2,2'-Azobis-2-  
amidinopropan-dihydrochlorid in 10 g H<sub>2</sub>O, 0,15 g Natriumperoxidisulfat in 10 g H<sub>2</sub>O, 0,1 g 30%ige Wasserstoffper-  
oxidlösung in 1 g H<sub>2</sub>O und 0,01 g Ascorbinsäure in 2 g Wasser) zugesetzt. Nachdem die Endtemperatur von 104°C er-  
reicht war, wurde das entstandene Gel zerkleinert und bei 150°C 90 Minuten getrocknet. Das getrocknete Polymerisat  
30 wurde grob zerstoßen, gemahlen und zu einem Pulver mit einer Partikelgröße von 150 bis 850 µm abgesiebt.

## Pulver 3

war eine nicht oberflächennachvernetzte Polyacrylsäure (Vorprodukt zu Favor SXM 880®), die zu 70% neutralisiert war  
35 und eine Retention von 40 g/g in 0,9%iger NaCl-Lösung und einen AUL von 8,7 g/g aufwies.

## Pulver 4

[0085] 280 g Acrylsäure wurden in zwei gleiche Portionen geteilt. Eine Portion wurde in 517,04 g H<sub>2</sub>O gegeben.  
40 0,28 g Triälylamin, 0,72 g Allyloxypolyethylenglykolacrylsäureester und 7,51 g Methoxypolyethylengly-  
kol(22EO)methacrylat wurden in der zweiten Portion Acrylsäure gelöst und ebenfalls dem Wasser hinzugefügt. Die Lö-  
sung wurde auf 10°C gekühlt. Danach wurden unter Kühlen insgesamt 170,97 g 50%ige Natronlauge so langsam zuge-  
setzt, daß die Temperatur nicht über 30°C stieg. Anschließend wurde die Lösung bei 20°C mit Stickstoff gespült und da-  
bei weiter abgekühlt. Nach Erreichung der Starttemperatur von 4°C wurden 0,9 g Natriumcarbonat und die Initiatorlö-  
45 sungen (0,1 g 2,2'-Azobis-2-amidinopropan-dihydrochlorid in 10 g H<sub>2</sub>O, 1,0 g Natriumperoxodisulfat in 10 g H<sub>2</sub>O,  
0,07 g 30%ige Wasserstoffperoxidlösung in 1 g H<sub>2</sub>O und 0,01 g Ascorbinsäure in 2 g Wasser) zugesetzt. Nachdem die  
Endtemperatur 102°C erreicht war, wurde das entstandene Gel zerkleinert und bei 150°C 90 Minuten getrocknet. Das ge-  
trocknete Polymerisat wurde grob zerstoßen, gemahlen und zu einem Pulver mit einer Partikelgröße von 150 bis 850 µm  
gesiebt.

50

## Pulver 5

war das oberflächennachvernetzte Polyacrylat gemäß Vergleichsbeispiel 1 mit einer Retention von 32 g/g in 0,9%iger  
NaCl-Lösung und einem AUL von 22,1 g/g (Favor SXM 880®).

55

## Beispiel 1

[0086] Zu 50 g des Pulvers 1 wurde unter Rühren mit einem Mixer (Krups Dry Mix Typ 7007) mit höchster Drehzahl-  
stufe eine Mischung aus 0,015 g Comperlan COD, 0,25 g Ethylencarbonat als Nachvernetzungsmittel 1,0 g H<sub>2</sub>O und  
60 4,0 g Aceton zugegeben. Das beschichtete Polymerisat wurde in einer Photoschale gleichmäßig verteilt und 30 Minuten  
lang bei 180°C in einem Umlufttrockenschrank getrocknet. Von dem Polymerisat wurden die Retention, der AUL-Wert,  
die Oberflächenspannung und der Anti-caking Test, wie oben angegeben, durchgeführt und in der Tabelle 1 wiedergege-  
ben.

65

## Beispiele 2-17

[0087] Die Beispiele 2-17 wurden gemäß Beispiel 1 durchgeführt. Das eingesetzte Pulver, zugesetzten Verbindungen,  
die Menge der jeweiligen Verbindung sowie die Zeit und Temperaturen der Wärmebehandlung sind in der Tabelle 1

ebenso wie die entsprechenden Retentions-, AUL-, Oberflächenspannungs-Werte und die Ergebnisse des Anti-caking Tests aufgeführt.

#### Vergleichsbeispiel 3

[0088] Zu 50 g des Pulvers 5 wurde unter Rühren mit einem Mixer (Krups Dry Mix Typ 7007) mit höchster Drehzahlstufe eine Mischung aus 0,05 g Imbentin CMEA/045 in 1,0 g H<sub>2</sub>O zugegeben und 2 Minuten weitergerührt. Es wurde keiner Wärmebehandlung durchgeführt. Das Polymerisat bestand den 3 h Anti-caking Test nicht und hatte eine verminderte Rieselfähigkeit.

[0089] Das Polymerisat hatte eine Retention von 31,4 g/g und einen AUL-Wert von 21,3 g/g.

#### Beispiel 18

[0090] Zu 50 g des Pulvers 5 wurde unter Rühren mit einem Mixer (Krups Dry Mix Typ 7007) mit höchster Drehzahlstufe eine Mischung aus 0,05 g Imbentin CMEA/045 in 1,0 g H<sub>2</sub>O zugegeben und 2 Minuten weitergerührt. Das Produkt wurde in einer Photoschale verteilt und 20 Minuten bei 180°C in einem Umlufttrockenschrank getrocknet. Das behandelte Polymerisat bestand den Anti-caking Test. Seine Retentions-, AUL- und Oberflächenspannungs-Werte sind in Tabelle 1 aufgeführt.

#### Beispiel 19

[0091] Zu 50 g des Pulvers 5 wurde unter Rühren mit einem Mixer (Krups Dry Mix Typ 7007) mit höchster Drehzahlstufe eine Mischung aus 0,05 g Imbentin CMEA/045 in 1,0 g H<sub>2</sub>O zugegeben und 2 Minuten weitergerührt. Das Produkt wurde in einer Photoschale verteilt und 15 Minuten bei 190°C in einem Umlufttrockenschrank getrocknet. Das behandelte Polymerisat bestand den 3 h Anti-caking. Seine Retentions-, AUL- und Oberflächenspannungs-Werte sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Beispiel	Pulver	Anti-caking Substanz	Konzentration Gew% bezogen auf Produkt	Temperatur/ Zeit [°C/t]	Anti-caking Test 3 h/6 h	Retention [g/g]	AUL 0.9 psi [g/g]	Oberflächenspannung [mN/m]
	1	-		180/30	-	31,5	17,7	
1	1	Comperlan COD	0,015	180/30	+	31,5	17,6	72,5
2	1	Comperlan LD	0,06	180/30	+	32,8	17,4	72,5
	2	-		180/30	-	34,8	23,5	-
3	2	Marlazin L10	0,03	180/40	+	35,0	23,7	72,5
4	2	Marlazin L10	0,10	180/40	+	34,9	23,8	72,5
5	2	Serdox NXC 3	0,10	180/30	+	34,5	22,5	72,5
6	2	Serdox NXC 6	0,10	180/40	+	35,0	21,0	72,5
7	2	Serdox NXC 14	0,10	180/40	+	34,8	22,0	72,5
8	2	Serdox NXC 6	0,05	180/40	+	35,2	22,3	72,5
	3	-		190/25	-	32,4	21,2	-
9	3	Serdox NXC 6	0,10	180/35	+	32,3	19,1	72,5
10	3	Marlazin OL 20	0,10	180/35	+	32,3	20,3	72,5
11	3	Marlazin L 10	0,10	180/35	+	32,3	19,5	72,5
12	3	Comperlan COD	0,2	180/30	+	31,3	21,1	72,5
13	3	Serdox NXC 6	0,1	180/30	+	31,7	21,2	72,5
14	3	Imbentin CMEA/045	0,1	190/20	+	32,1	21,0	72,5
15	3	Imbentin CMEA/045	0,2	190/20	+	32,0	20,8	72,5
	4	-		170/25	-	30,5	21,0	-
16	4	Stokomin S10	0,1	170/25	+	30,1	21,2	72,5
17	4	Serdox NXC 3	0,1	170/25	+	30,9	20,4	72,5
	5					32,0	22,1	
18	5	Imbentin CMEA/045	0,05	180/20	+	30,9	20,8	72,5
19	5	Imbentin CMEA/045	0,05	190/15	+	30,8	21,0	72,5

[0092] Stokomin S10 = Stearylamin, ethoxyliert mit 10 EO; Comperlan COD = Kokossäurediethanolamid (Henkel KGaA); Comperlan LD = Laurylsäurediethanolamid (Henkel KGaA); Comperlan 100 = Kokossäuremonoethanolamid (Henkel KGaA); Marlazin L 10 = Laurylamin, ethoxyliert mit 10 EO (Contensio); Marlazin OL 20 = Oleylamin, ethoxyliert mit 20 EO (Contensio); Serdox NXC 3 = Olsäuremonoethanolamid, ethoxyliert mit 3 EO (Condea); Serdox NXC 6 = Olsäuremonoethanolamid, ethoxyliert mit 6 EO (Condea); Serdox NXC 14 = Olsäuremonoethanolamid, ethoxyliert mit 14 EO (Condea); Imbentin CMEA/045 = Kokossäuremonoethanolamid, ethoxyliert mit 4,5 EO; Vergleichswert der Oberflächenspannung für Wasser:  $\sigma = 72,5 \text{ mN/m}^3$ ;  
+ bedeutet Test bestanden;  
- bedeutet Test nicht bestanden.

#### Vergleichsbeispiel 4

[0093] 0,5 g Ethylencarbonat, 2 g Wasser und 0,25 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$  wurden gemischt und zu 50 g des Pulvers 3 unter Rühren mit dem Mixer (Krups Dry Mix Typ 7007) mit höchster Drehzahlstufe mittels einer Spritze zugegeben. Anschließend wird das Produkt in einer Photoschale verteilt und 50 min bei  $170^\circ\text{C}$  im Umlufttrockenschrank getrocknet.  
[0094] Das behandelte Polymerisat bestand den 3 h Anti-caking Test nicht. Seine Retentions-, AUL-Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt.

#### Beispiel 20

[0095] Das Pulver 3 wurde mit 0,7 Gew.-% Ethylencarbonat, 1,8 Gew.-% Wasser, 0,2 Gew.-%  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14\text{H}_2\text{O}$  und 0,2 Gew.-% Imbentin CMEA/024 (Firma Kolb AG) in einem Mixer (Krups Dry Mix Typ 7007) mit höchster Drehzahlstufe gemischt und so beschichtet. Anschließend wird das behandelte Polymerisat in einen Schaufeltrockner gefördert und dort 10 min bei einer Temperatur von  $110^\circ\text{C}$  belassen.  
[0096] Das Produkt bestand den 3 h Anti-caking Test. Seine Retentions-, AUL-Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt.

#### Beispiel 21

[0097] 0,5 g Ethylencarbonat, 0,5 g Aceton, 2 g Wasser, 0,075 g  $\text{ZnCl}_2$  und 0,05 g Imbentin CMEA/045 (Firma Kolb AG) werden gemischt und zu 50 g des Pulvers 3 unter Rühren mit dem Mixer (Krups Dry Mix Typ 7007) mit höchster Drehzahlstufe mittels einer Spritze zugegeben. Anschließend wurde das Polymerisat in einer Photoschale verteilt und 50 min lang bei  $170^\circ\text{C}$  im Umlufttrockenschrank getrocknet.  
[0098] Das behandelte Polymerisat bestand den 3 h Anti-caking Test. Seine Retentions-, AUL- und Oberflächenspannungs-Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt.

#### Beispiel 22

[0099] Das Pulver 3 wurde durch Zugabe einer Mischung aus 2 Gew.-% Wasser und 1 Gew.-%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98%ig) unter Rühren mit dem Mixer mittels einer Spritze beschichtet. Dann wurden 0,5 g Ethylencarbonat, 0,5 g Aceton, 0,05 g Imbentin CMEA/045 und 1 g Wasser gemischt und zu 50 g des Pulvers 3 unter Rühren mit dem Mixer (Krups Dry Mix Typ 7007) mit höchster Drehzahlstufe mittels einer Spritze gegeben.  
[0100] Anschließend wird das Polymerisat in einer Photoschale verteilt und 50 min lang bei  $170^\circ\text{C}$  im Umlufttrockenschrank getrocknet.  
[0101] Das behandelte Polymerisat bestand den 3 h Anti-caking Test. Seine Retentions-, AUL- und Oberflächenspannungs-Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt.

#### Beispiel 23

[0102] 0,5 g Ethylencarbonat, 0,5 g Aceton, 1 g Wasser, 1 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%ig) und 0,1 g Imbentin CMEA/045 (Firma Kolb AG) wurden gemischt und zu 50 g des Pulvers 3 unter Rühren mit dem Mixer (Krups Dry Mix Typ 7007) mit höchster Drehzahlstufe mittels einer Spritze beschichtet. Anschließend wurde das Polymerisat in einer Photoschale verteilt und 50 min lang bei  $170^\circ\text{C}$  im Umlufttrockenschrank getrocknet. Das behandelte Polymerisat bestand den 3 h Anti-caking Test. Seine Retentions-, AUL- und Oberflächenspannungs-Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt.

#### Beispiele 24–29

[0103] Die Beispiele 24–29 wurden gemäß Beispiel 21 durchgeführt, wobei die in Tabelle 2 angegebenen Lewissäuren und Imbentin CMEA/045 in den dort angegebenen Mengen verwendet wurden. Die Resultate des 3 h Anti-caking Tests, die Retentions-, AUL- und Oberflächenspannungs-Werte der jeweiligen Polymeren sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Beispiel	Lewis-Säure	Imbentin* / Lewis- Säure** (Gew.%)	Temp. / Zeit (°C / min)	Referen- tion (g/g)	AUL <sub>0,9</sub> psi (g/g)	Anti-caking 3 h
Vergl. beisp. 4	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> x 18H <sub>2</sub> O	0,0 / 0,50	170 / 50	31,5	22,6	-
20	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> x 14H <sub>2</sub> O	0,2 / 0,20	110 / 10	35,7	7,2	+
21	ZnCl <sub>2</sub>	0,1 / 0,15	170 / 50	32,8	21,8	+
22	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1 / 1,00	170 / 50	31,9	19,0	+
23	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,2 / 2,00	170 / 50	30,0	17,1	+
24	FeCl <sub>3</sub> x6H <sub>2</sub> O	0,1 / 0,05	170 / 50	32,3	21,4	+
25	MgSO <sub>4</sub> x7H <sub>2</sub> O	0,3 / 0,10	170 / 50	31,5	23,6	+
26	AlCl <sub>3</sub> x6H <sub>2</sub> O	0,1 / 0,05	160 / 50	35,9	14,0	+
27	FeCl <sub>3</sub> x6H <sub>2</sub> O	0,2 / 0,10	170 / 50	32,1	19,2	+
28	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> x 18H <sub>2</sub> O	0,2 / 0,25	170 / 50	32,0	22,2	+
29	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> x 14H <sub>2</sub> O	0,3 / 0,50	170 / 60	30,5	20,4	+

\* Imbentin CMEA/045      \*\* bezogen auf Komponente I

+ bedeutet Anti-caking Test bestanden

- bedeutet Anti-caking Test nicht bestanden

#### Patentansprüche

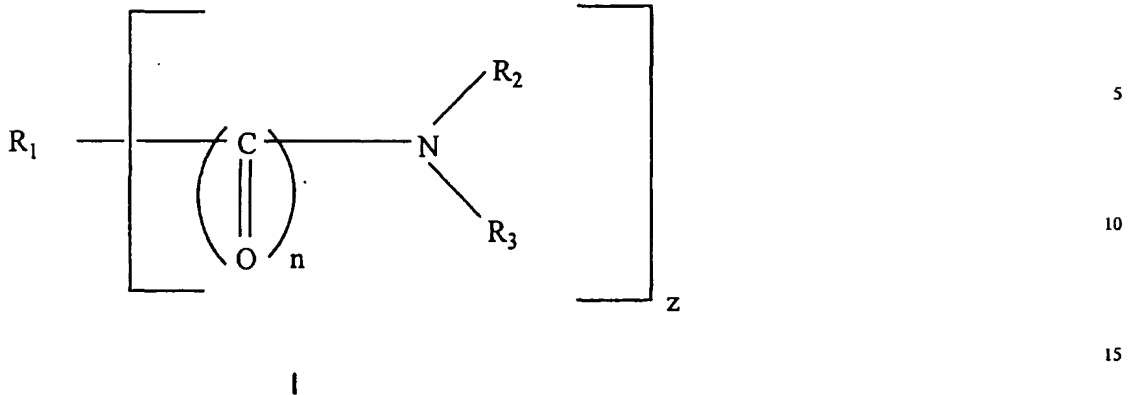
1. Hochquellfähiges Absorptionsmittel mit einer verminderten Tendenz zum Verbacken an feuchter Umgebung und/oder bei hohen Temperaturen basierend auf

I einem mit Säuregruppen modifizierten, Wasser oder wäßrige Flüssigkeiten absorbierenden natürlichen Polymeren oder einem wasserunlöslichen, ggf. an der Oberfläche nachvernetzten, Wasser oder wäßrige Flüssigkeiten absorbierenden, vernetzten Polymerisat basierend auf polymerisierten, mindestens teilneutralisierten Säuregruppen enthaltenden Monomeren, das mit

II wenigstens einem Beschichtungsmittel aus der Gruppe Stickstoffhaltiger, nichtionischer Tenside behandelt und

die Mischung aus der Komponente I und der Komponente II einer Wärmebehandlung unterworfen worden ist.

2. Absorptionsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Tenside wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel I



in der

R<sub>1</sub> einen z-fach substituierten, aliphatischen Rest, vorzugsweise einen z-fach substituierten, gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit C<sub>1</sub> bis C<sub>30</sub>, vorzugsweise C<sub>8</sub> bis C<sub>22</sub>, der ggf. Arylreste, vorzugsweise einen Phenylrest, aufweisen kann, einen z-fach substituierten Benzolrest, der ggf. mit fünf- oder sechsgliedrigen, ggf. Heteroatome wie Sauerstoff, Phosphor oder Stickstoff, enthaltenden Ring kondensiert sein kann, bedeutet,

R<sub>2</sub> Wasserstoff oder einen aliphatischen Rest, vorzugsweise einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Kohlenwasserstoffrest mit C<sub>2</sub> bis C<sub>24</sub>, vorzugsweise C<sub>8</sub> bis C<sub>22</sub>, einen Hydroxyalkylenrest, dessen Hydroxylgruppe vorzugsweise endständig ist und/oder ggf. mit 1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 20, besonders bevorzugt 1 bis 10 Alkylenoxideinheiten, vorzugsweise Ethylen- und/oder Propylenoxideinheiten, alkoxyliert und/oder ggf. mit einer Carbonsäure, vorzugsweise mit C<sub>1</sub> bis C<sub>8</sub>, verestert ist und der C<sub>1</sub> bis C<sub>8</sub>, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, im Alkylenrest aufweist, oder einen N,N Dihydroxyalkylen-amino-alkylen-Rest mit jeweils C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> im Alkylenrest bedeutet,

R<sub>3</sub>, gleich oder verschieden, die Bedeutung von R<sub>2</sub> hat, mit der Bedingung bei Amidverbindungen, daß wenigstens einer der Reste R<sub>2</sub> oder R<sub>3</sub> für einen Hydroxyalkylenrest oder einen alkoxylierten Hydroxyalkylenrest oder einen entsprechend veresterten ggf. alkoxylierten Hydroxyalkylenrest mit der unter R<sub>2</sub> angegebenen Definition steht, n 0 oder 1, vorzugsweise 1 bedeutet

und z für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht, eingesetzt worden ist.

3. Absorptionsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat I oberflächennachvernetzt ist.

4. Absorptionsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmittel II in einer Menge von 50 bis 50 000 ppm, bevorzugt 100 bis 5000 ppm, besonders bevorzugt von 300 bis 3000 ppm, eingesetzt worden ist.

5. Absorptionsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung der beschichteten Komponente I bei Temperaturen von 100 bis 250°C, bevorzugt 150 bis 230°C, besonders bevorzugt 160 bis 210°C, durchgeführt worden ist.

6. Absorptionsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als weiteres Beschichtungsmittel III wenigstens eine Lewissäure verwendet worden ist.

7. Absorptionsmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmittel II und III in einer Gesamtmenge von 100 bis 50 000 ppm, vorzugsweise 300 bis 25000 ppm, besonders bevorzugt 500 bis 13 000 ppm, eingesetzt worden sind.

8. Absorptionsmittel nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung der beschichteten Komponente I bei Temperaturen von 40 bis 250°C, bevorzugt 100 bis 230°C, besonders bevorzugt 130 bis 210°C, durchgeführt worden ist.

9. Absorptionsmittel nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente I mit einer wäßrigen Lösung der Beschichtungsmittel II und III beschichtet und zur Reaktion gebracht worden ist.

10. Absorptionsmittel nach einem oder mehreren Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Beschichtungsmittel () ein Fettsäurealkanamid oder Fettsäureamin gemäß der Formel I nach Anspruch 1, das ggf. alkoxyliert und/oder verestert ist, eingesetzt worden ist.

11. Absorptionsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Beschichtungsmittel II wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe Laurinsäuremonoethanolamid, Kokosfettsäuremonoethanolamid, Stearinsäuremonoethanolamid, Rizinolsäuremonoethanolamid, Undecylensäuremonoethanolamid, Laurinsäurediethanolamid, Kokosfettsäurediethanolamid, Sojafettsäurediethanolamid, Linolsäurediethanolamid, Laurinmyristinsäurediethanolamid, Ölsäurediethanolamid, Laurinsäureisopropanolamid, Kokosfettsäureisopropanolamid, Ölsäureisopropanolamid, Undecylensäurepolydiethanolamid, Kokosfettsäurepolydiethanolamid, Talgamin, Talgpropylen-diamin, Kokosfettsäureamin, Laurylamin, Oleyamin, Stearylamin, Talgfettamin, eine entsprechend ethoxylierte und/oder propoxylierte Verbindung mit 1 bis 50, bevorzugt 1 bis 20, Ethylenoxid und/oder Propylen-Einheiten und eine entsprechend veresterte Verbindung eingesetzt worden ist.

12. Absorptionsmittel nach einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Lewissäure III eine anorganische Säure, eine wasserlösliche, gesättigte oder ungesättigte, organische Säure, eine wasserlösliche Hydroxy-

carbonsäure oder ein wasserlösliches saures Salz eingesetzt worden ist.

13. Absorptionsmittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Lewissäure, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Sauerstoffsäuren des Selens oder Phosphors, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>, HClO<sub>3</sub>, HBr, Acrylsäure, Methacrylsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Milchsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Benzoessäure, Phthalsäure, Salicylsäure, Weinsäure, Zitronensäure, p- m- oder o-Toluolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure, Aminomethansulfonsäure, Aminomethanphosphonsäure, wasserlösliche Bromide, Chloride, Nitrate, Sulfate, Phosphate, Acetate, Formeate, Oxalate oder Lactate von Aluminium, Eisen, Zink, Antimon, Arsen, Zinn, Kupfer, Magnesium, Kalzium, Chrom, Gallium, Vanadium, Titan, Wismuth, Tallium, Indium, Mangan, Nickel, Kobalt, Beryllium oder Zirkonium oder Mischungen der aus zwei oder mehr der genannten Verbindungen eingesetzt worden sind.

14. Absorptionsmittel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Lewissäure Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Zitronensäure oder p-Toluolsulfonsäure, Aluminiumsalze oder Alaune und/oder deren unterschiedlichen Hydrate, Zinksalze und/oder deren Hydrate, Magnesiumsalze und/oder deren Hydrate und/oder Doppelsalze eingesetzt worden sind.

15. Absorptionsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die zu beschichtende Komponente I pulverförmig vorgelegt hat.

16. Absorptionsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat auf (Meth)acrylsäure basiert, deren Carboxylgruppen zu mindestens 50 Mol% neutralisiert sind.

17. Verfahren zur Herstellung eines Absorptionsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente I ein Wasser oder wäßrige Flüssigkeiten absorbierendes, mit Säuregruppen modifiziertes, natürliches Polymeres oder ein Wasser oder wäßrige Flüssigkeiten absorbierendes, vernetztes Polymerisat basierend auf polymerisierten, mindestens teilneutralisierten Säuregruppen enthaltenen Monomeren mit einem Beschichtungsmittel aus der Gruppe stickstoffhaltige, nicht ionische Tenside als Komponente II und ggf. eine Lewisäure als Komponente III beschichtet und die Mischung einer Wärmebehandlung unterwirft.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Beschichtungsmittel in wäßrige Lösung mit der Komponente I vermischt wird (werden).

19. Verfahren nach einer der Ansprüche 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat vor, während oder nach seiner Oberflächennachvernetzung mit einer wäßrigen Lösung der Komponente II und ggf. der Komponente III unter Wärmezufuhr behandelt wird.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung mit der wäßrigen Lösung der Komponenten II und ggf. der Komponente III gleichzeitig mit der Oberflächennachvernetzung des Polymerisats erfolgt.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung der Komponenten I und II auf Temperaturen von 150°C bis 250°C, bevorzugt 150 bis 210°C, erhitzt wird.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung der Komponenten I, II und III auf Temperaturen von 40 bis 250°C, bevorzugt 100 bis 230°C, besonders bevorzugt 130 bis 210°C, erhitzt wird.

23. Verwendung der Absorptionsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 16 in Composites zur Absorption von Wasser, wäßrige oder seröse Flüssigkeiten, vorzugsweise Körperflüssigkeiten.

24. Verwendung der Absorptionsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 16 in Hygieneartikeln, vorzugsweise, Windeln, Tampons oder Damenbinden.

25. Verwendung der Absorptionsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 16 in Kabelummantelungen oder Verpackungen.

26. Verwendung der Absorptionsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 16 als Wasserspeicher in Böden oder Substraten.

27. Verwendung der Absorptionsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 16 als Speicher für Nähr- und Wirkstoffe und deren kontrollierter Abgabe.

28. Windeln, Inkontinenzprodukte für Erwachsene, Damenhygieneartikel enthaltend Absorptionsmittel, vorzugsweise in Composites, gemäß einer der Ansprüche 1 bis 16.

**DE19529348**

Publication Title:

Absorbing agents for water and aqueous liquids and process for their production and use

Abstract:

PCT No. PCT/EP96/03203 Sec. 371 Date Apr. 23, 1998 Sec. 102(e) Date Apr. 23, 1998 PCT Filed Jul. 19, 1996 PCT Pub. No. WO97/06190 PCT Pub. Date Feb. 20, 1997 The present invention relates to a powdery, cross-linked polymer absorbing water and aqueous liquids formed of polymerized, unsaturated, acid groups-containing monomers that are present as salts neutralized to the extent of at least 50 mol-% and which optionally comprise further monomers which are copolymerizable with the acid groups-containing  
49a

monomers as well as water-soluble polymers, the polymer being formed of acidic, polymerized monomers partially neutralized to the extent of 5-30 mol-%, relative to the acid groups-containing monomer portion. The polymer has a high retention, high liquid absorption under pressure, high swelling pressure, and a low content of soluble components. The present invention further relates to a process for the production of said polymer and to its use as a component in sanitary articles which absorb body fluids and in wound dressings, in current-conducting and light-transmitting cables, as soil conditioners, as a component in packaging materials and in depot materials for the controlled release of active substances.

-----  
Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>